

Karl-Heinz König und Bernd Zeeh

Umlagerung von quartären Allyl-, Benzyl- und Propargyl-hydraziniumsalzen

Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 2. Januar 1970)

1.1-Disubstituierte 1-Allyl- und 1-Benzyl-hydraziniumchloride lassen sich in Gegenwart von Basen unter HCl-Abspaltung zu 1,1-disubstituierten 2-Allyl- bzw. 2-Benzyl-hydrazinen umlagern. Die Reaktion verläuft zum Teil mit sehr guten Ausbeuten. Bei quartären Propargyl-hydraziniumsalzen wird eine Umlagerung nur als Nebenreaktion beobachtet.

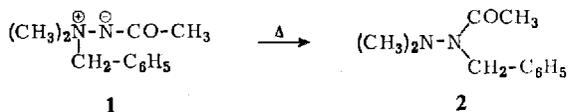
Rearrangement of Quaternary Allyl-, Benzyl-, and Propargylhydrazinium Salts

1,1-Disubstituted 1-allyl- and 1-benzylhydrazinium chlorides rearrange in the presence of alkali to form 1,1-disubstituted 2-allyl- and 2-benzylhydrazines, respectively, in good yields. When the reaction was applied to quaternary propargylhydrazinium salts, rearrangement took place only to a small extent.

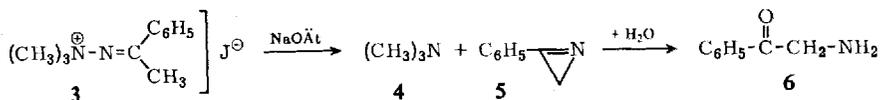
1.2-Umlagerungen sind in der organischen Chemie häufige und oft präparativ wertvolle Reaktionen. Dazu gehören so altbekannte Reaktionen wie die *Meisenheimer*-Umlagerung der Aminoxide^{1,2}), die *Stevens*-Umlagerung von Ammonium³), Sulfonium⁴), Stibonium- und Arsoniumsalzen⁵), die *Wittigsche* Ätherumlagerung⁶) sowie die *Grovenstein-Zimmerman*-Reaktion^{7,8}).

Über 1.2-Umlagerungen am Hydrazin-System ist nur wenig bekannt geworden. So bildet sich z. B. bei der Thermolyse des Amin-imids **1** das Hydrazid **2**⁹):

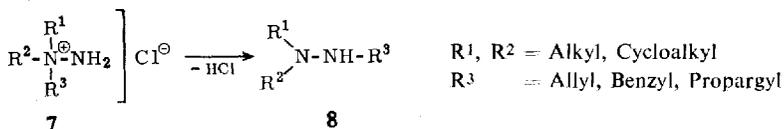
- ¹) *J. Meisenheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1667 (1919); *J. Meisenheimer, H. Greeske* und *A. Wilmersdorf*, ebenda **55**, 513 (1922).
- ²) Übersicht: *R. A. W. Johnstone* in „Mechanisms of Molecular Migrations“, Vol. 2, S. 249 (Editor: *B. S. Thyagarajan*), Interscience Publishers, New York 1969.
- ³) *T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon* und *M. MacNicol*, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3193; *Th. Thomas* und *T. S. Stevens*, ebenda **1932**, 1932.
- ⁴) *T. Thomson* und *T. S. Stevens*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 69.
- ⁵) *G. Wittig* und *H. Laib*, Liebigs Ann. Chem. **580**, 57 (1953).
- ⁶) *G. Wittig* und *L. Löhmann*, Liebigs Ann. Chem. **550**, 260 (1942).
- ⁷) *E. Grovenstein*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4985 (1957); *H. E. Zimmerman* und *F. J. Smentowski*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5455 (1957).
- ⁸) Übersicht: *H. E. Zimmerman* in „Molecular Rearrangements“, Vol. 1, S. 345 (Editor: *P. de Mayo*), Interscience Publishers, New York 1963.
- ⁹) *S. Wawzonek* und *E. Yeakey*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5718 (1960); eine Allylumlagerung bei Amin-imiden beschreiben *I. D. Brindle* und *M. S. Gribson*, Chem. Commun. **1969**, 803.



Die Umlagerung quartärer Hydrazone wie **3** verläuft dagegen unter Spaltung der Hydrazinbindung¹⁰). Als Zwischenprodukt wird dabei ein Azirin (**5**) angenommen, dessen Hydrolyse ein α -Aminoketon (**6**) liefert:



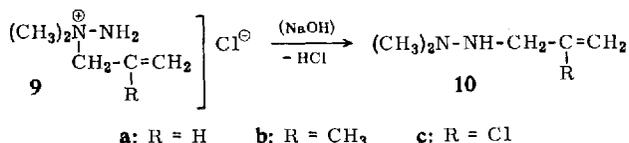
In Fortführung unserer Arbeiten über Hydraziniumsalze¹¹⁾ wurde die Umlagerung quartärer Hydraziniumsalze des leicht zugänglichen Typs **7** zu den 1.1.2-trisubstituierten Hydrazinen **8** gefunden:



Die Quartärsalze **7** (vgl. Tab. 1 und 2) erhält man durch Umsetzung von 1.1-Dialkyl-hydrazinen mit Allyl-, Benzyl- oder Propargylhalogeniden, wobei aufgrund der hohen Nucleophilie des bereits substituierten Hydrazinstickstoffes dort Alkylierung zum Salz eintritt.

1. Umlagerung von Allyl-hydrazinium-Verbindungen

Die Allyl-hydraziniumchloride **9** lassen sich bereits unter milden Bedingungen (wäßrige Natronlauge, 50°) in z.T. sehr guten Ausbeuten zu den trisubstituierten Hydrazinen **10** umlagern^{12, 13)}:



Da sich die Hydraziniumchloride **9** sehr leicht z.B. aus 1.1-Dimethyl-hydrazin und entsprechenden Allylchloriden herstellen lassen (Tab. 1), ist damit ein einfacher

¹⁰⁾ P. A. S. Smith und E. E. Most, J. org. Chemistry **22**, 358 (1957). Diese Reaktion ist ein Analogon zur Neberschen Oxim \rightarrow α -Aminoketon-Umlagerung; vgl. P. W. Neber, A. Burgard und W. Thier, Liebigs Ann. Chem. **526**, 277 (1936).

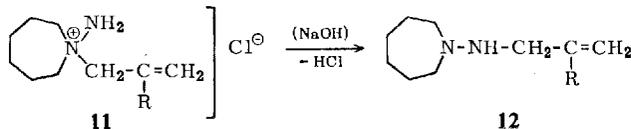
¹¹⁾ Hydraziniumsalze sind als Regulatoren des Pflanzenwachstums von Interesse; vgl. K. H. König, Naturwissenschaften **55**, 217 (1968).

¹²⁾ Deutsche Patentanmeldung 1668872.5 (28. 2. 1968), BASF; sowie weitere Anmeldungen (B. Zeeh; K. H. König).

¹³⁾ Ähnliche Ergebnisse erhielten unabhängig von uns: M. G. Indzhikyan, Z. G. Gregelyan und A. T. Babayan, Arm. Khim. Zh. **19**, 674 (1966), C. A. **66**, 104531c (1967). Die Autoren können jedoch ihre Ausgangsprodukte wegen der hygroskopischen Eigenschaften nicht charakterisieren (keine spektralen Daten, keine Schmelzpunkte).

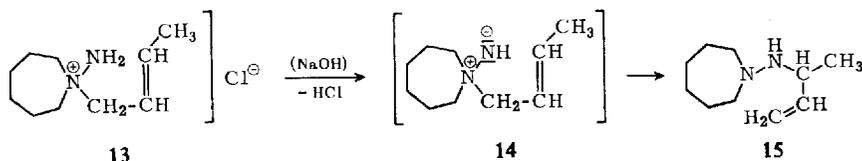
synthetischer Weg zu den sonst nur schwer zugänglichen 1,1-Dialkyl-2-allyl-hydrazinen **10** gegeben.

Die höchsten Ausbeuten (80–95%) werden bei der Umlagerung von höheren *N,N*-Dialkyl- oder Cycloalkylhydraziniumsalzen wie z. B. *N*-Amino-*N*-allyl-hexahydroazepiniumchloriden (**11**) erreicht, da sich die aus ihnen gebildeten Hydrazine **12** leichter aus wäßriger Lösung extrahieren lassen.

**11****12**

a: R = H b: R = CH₃ c: R = Cl

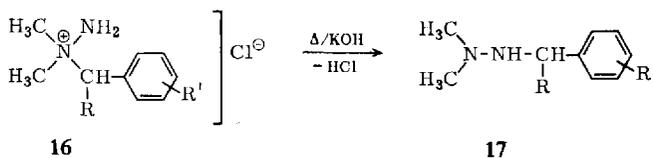
Die Allylwanderung ist mit einer Umkehr der Kohlenstoffkette verbunden, da aus dem Hydraziniumsalz **13** *N*-[1-Methyl-allylamino]-hexahydroazepin (**15**) erhalten wird:

**13****14****15**

Voraussetzung für die Reaktion ist das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms am ungeladenen Hydrazinstickstoff. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind im Gange.

2. Umlagerung von Benzyl-hydrazinium-Verbindungen

Quartäre Benzyl-hydraziniumsalze vom Typ **16** lassen sich ebenfalls mit guten Ausbeuten zu trisubstituierten Hydrazinen (**17**) umlagern:

**16****17**

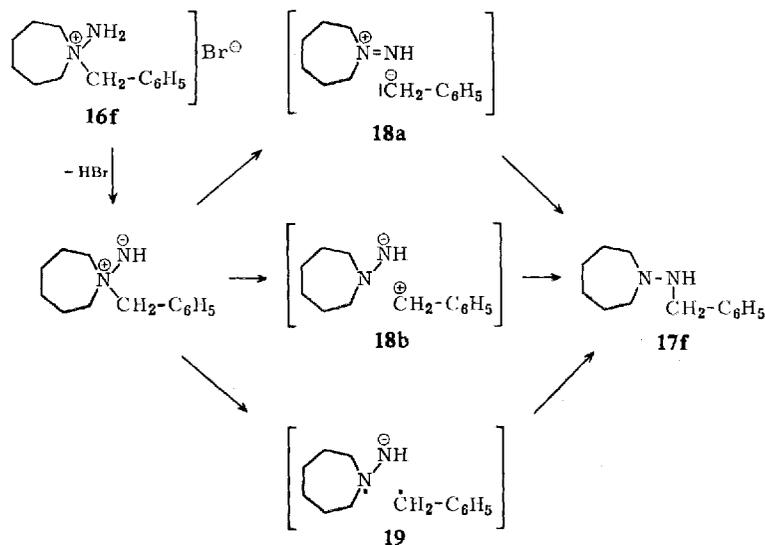
	a	b	c	d	e
R	H	H	H	H	C ₆ H ₅
R'	H	2,4-CH ₃	2,6-Cl	2-Cl	H

Im Vergleich zu den Allylverbindungen (**9**) sind dabei höhere Temperaturen (100 bis 300°) erforderlich. In der einfachsten Versuchsführung erhitzt man ein Hydraziniumsalz (**16**) mit pulverisiertem Alkalihydroxid, wobei das freiwerdende Hydrazinderivat **17** abdestilliert.

Als Nebenprodukte entstehen in geringer Menge 1,1-Dimethyl-2-benzyliden-hydrazine (gaschromatographisch bestimmt), da die Hydrazine **17** bereits thermisch

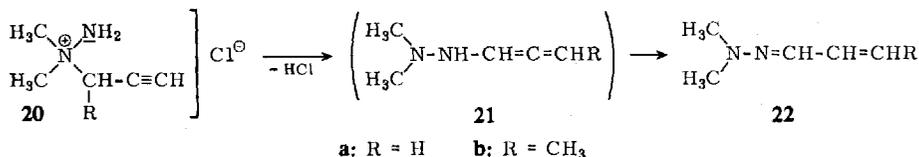
an der Gruppe $-\text{NH}-\text{CH}$ dehydriert werden. Die leichte Oxydierbarkeit verbietet auch die Verwendung von Benzylhydraziniumsalzen **16** mit hydrierbaren Substituenten am Benzolkern (z. B. R^1 oder $\text{R}^2 = -\text{NO}_2, -\text{CN}$), da es dabei zur Verpuffung oder Explosion kommen kann.

Für den Mechanismus der Benzylumlagerung kommen prinzipiell drei Möglichkeiten in Betracht: die Benzylgruppe kann als Anion (**18a**), als Kation (**18b**) oder radikalisch (**19**) wandern. Wir geben dabei dem radikalischen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus über das Radikalpaar **19** den Vorzug, da dieser für die nahe verwandte *Meisenheimer-* und *Stevens-Umlagerung* bereits bewiesen scheint¹⁴⁾. Über analoge Untersuchungen am Hydrazin-system berichten wir in Kürze. Die Benzylwanderung tritt auch dann ein, wenn der quartäre Stickstoff Teil eines Ringes ist:



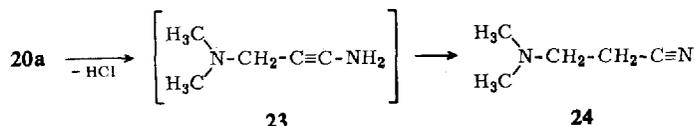
3. Umlagerung von Propargyl-hydrazinium-Verbindungen

Die Umlagerung von Propargyl-hydraziniumsalzen verläuft wenig einheitlich und nur mit geringen Ausbeuten. Bei der Behandlung von **20** (a bzw. b) mit Alkali entsteht neben anderen Verbindungen ein α,β -ungesättigtes Dimethylhydrazon (**22**). Als Zwischenprodukt ist das Allen-hydrazin **21** denkbar:

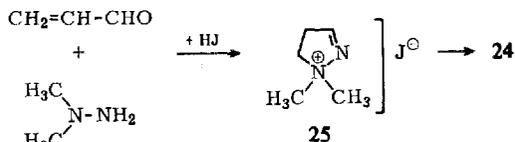


¹⁴⁾ U. Schöllkopf und U. Ludwig, Chem. Ber. **101**, 2224 (1968); U. Schöllkopf, U. Ludwig, M. Patsch und W. Franken, Liebigs Ann. Chem. **703**, 77 (1967); C. L. Bumgardner, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5499; G. P. Schulman, P. E. Ellgen und M. Connor, Canad. J. Chem. **43**, 3459 (1965); J. I. Brauman und W. A. Sanderson, Tetrahedron [London] **23**, 37 (1967); U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann und M. Patsch, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3415; s. a. E. F. Jenny und J. Druey, Angew. Chem. **74**, 152 (1962).

Außerdem wurde bei der Umsetzung von **20a** auf gaschromatographischem Wege 3-Dimethylamino-propionsäurenitril (**24**) isoliert, was einer N,N-Spaltung des Hydrazin-Systems entspricht:



Eine ähnliche Spaltung wurde bereits bei den Pyrazoliniumsalzen **25** beobachtet, die man aus Acrolein und *N,N*-Dimethyl-hydrazin erhält¹⁵⁾:



Beschreibung der Versuche

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Kernresonanzspektren wurden mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Gaschromatograph. Trennungen wurden am Gerät Perkin-Elmer F 20 durchgeführt.

A) *Allgemeine Methode zur Herstellung von Allyl-, Benzyl- und Propargyl-dimethyl-hydraziniumchloriden* (Tab. 1): Zu 30 g (0.5 Mol) *1,1-Dimethyl-hydrazin* in 50 ccm Acetonitril werden unter Rühren 0.5 Mol *Allylchlorid* (bzw. *Benzyl-* oder *Propargylchlorid*) zuge tropft, wobei leichte Erwärmung auftritt und das Quartärsalz bereits ausfallen kann. Anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol/Aceton umkristallisiert¹⁶⁾. Die Salze sind zum Teil stark hygroskopisch.

N-Amino-hexahydroazepin läßt sich analog in die Quartärsalze überführen (Tab. 2).

B) *Umlagerung von Allyl-hydraziniumchloriden* (Tab. 3): Zu 1 Mol *1-Allyl-1,1-dimethyl-hydraziniumchlorid* in 50 ccm Wasser wird bei Raumtemp. 1 Mol Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser getropft. Man rührt 3 Stdn. und anschließend 1 weitere Stde. bei 50–60°. Danach wird mit konz. Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 50proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Anschließend werden die vereinigten Extrakte destilliert. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **9** zu **10** umgelagert.

C) *Umlagerung von Benzyl-hydraziniumchloriden*: In einer Destillationsapparatur wird 1 Mol eines *1-Benzyl-1,1-dimethyl-hydraziniumchlorids* mit 2–3 Mol gepulvertem Kaliumhydroxid gut vermischt und je nach Siedepunkt des entstehenden Hydrazins (vgl. Tab. 3) im Wasserstrahl- oder Ölvakuum auf 200–300° erhitzt. Das Destillat besteht aus nahezu reinem *1,1-Dimethyl-2-benzyl-hydrazin*. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **16** zu **17** umgelagert.

1. *N-Allylamino-hexahydroazepin (12a)*: Zu 190 g (1 Mol) *N-Amino-N-allyl-hexahydroazepiniumchlorid (11a)* in 100 ccm Wasser werden bei Raumtemp. 40 g (1 Mol) Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser getropft. Danach wird 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen ent-

¹⁵⁾ B. V. Joffe und K. N. Zelenin, Tetrahedron Letters [London] **11**, 481 (1962); s. a. Dokl. Akad. Nauk SSSR **134**, 1094 (1960); C. A. **55**, 8284i (1961); Ž. obšč. Chim. **33**, 3231 (1963); C. A. **60**, 5331e (1964).

¹⁶⁾ Der Rückstand kann auch ohne weitere Reinigung für die Umlagerung eingesetzt werden. Die Ausbeuten sind dabei etwas geringer.

stehen 2 Phasen, die man trennt. Die wäßrige Phase wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen destilliert; Ausb. 131 g (85%); Sdp._{0.1} 45–46°; n_D^{25} 1.4785.

IR (Film): 3070 (NH), 1640, 990, 915/cm ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$ (154.3) Ber. C 70.07 H 11.76 N 18.16 Gef. C 69.8 H 11.7 N 17.9

2. *N*-[2-Methyl-allylamino]-hexahydroazepin (**12b**): Aus **11b** analog zu 1. hergestellt; Ausb. 90%, Sdp._{0.1} 43–44°; n_D^{25} 1.4893.

IR (Film): 3070 (NH), 1650, 890/cm ($\text{C}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.2 H 12.1 N 16.4

3. *N*-[2-Chlor-allylamino]-hexahydroazepin (**12c**): Aus **11c** analog zu 1. hergestellt; Ausb. 85%, Sdp._{0.5} 80–82°; n_D^{25} 1.4978.

IR (Film): 3080 (NH), 1640, 882/cm ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ (188.7) Ber. Cl 18.79 N 7.42 Gef. Cl 19.00 N 7.2

4. *N*-[1-Methyl-allylamino]-hexahydroazepin (**15**): 16.9 g (0.1 Mol) **13** werden mit 28 g (0.5 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxid vermischt und **15** im Wasserstrahlvakuum bei 150–200° abdestilliert; Ausb. 85%, Sdp.₂₂ 97–99°.

IR (Film): 3200 (NH), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 920 und 992/cm ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Massenspektrum: $m/e = 168$ (M^+ , 5% rel. Int.), 113 (base peak).

NMR (CDCl_3 , 60 MHz): δ [ppm] = 1.09 (CH_3 , d, $J = 6.5$ Hz), 1.60 (4 Ring- CH_2 , s), 2.67 (NH, s), 2.82 (2 Ring- CH_2 , m), 3.38 (CH, m), 5.10 (olefin. CH_2 , m), 5.78 (olefin. CH, m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.5 H 11.8 N 16.4

5. *N*-Benzylamino-hexahydroazepin (**17f**): 33.5 g (0.117 Mol) *N*-Amino-*N*-benzyl-hexahydroazepiniumbromid (**16f**) werden mit 28 g (0.5 Mol) pulverisiertem Kaliumhydroxid intensiv vermischt und i. Vak. langsam auf 240° (Badtemp.) erhitzt. Als Destillat erhält man 22 g (92%) **17f**; Sdp._{32–34} 165–170°. Die gaschromatograph. Reinheit beträgt 97%.

NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 1.60 (s, 4 CH_2), 2.67 (s, NH), 2.83 (m, 2 CH_2), 3.9 (s, Benzyl- CH_2), 7.28 (aromat. CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (204.3) Ber. C 76.45 H 9.86 N 13.69 Gef. C 76.6 H 9.8 N 13.4

6. Umlagerung von 1,1-Dimethyl-1-propargyl-hydraziniumchlorid (**20a**): 5.0 g (37 mMol) **20a** werden mit 10 g gepulvertem Kaliumhydroxid vermischt¹⁷⁾ und i. Vak. auf ca. 180–200° erhitzt; Ausb. 1.2 g Destillat; Sdp.₁₅ 50–65°; bestehend aus Acrolein-dimethylhydrizon (**22a**) und 3-Dimethylamino-propionsäurenitril (**24**) im Verhältnis 2:3 (gaschromatographisch bestimmt)¹⁸⁾. Die Trennung erfolgte durch präparative Gaschromatographie. **24** ist mit einer authent. Probe¹⁵⁾ identisch.

Identifizierung von **22a**:

IR: 1565, 1620/cm ($\text{N}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}$ konjugiert).

NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H}_d \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_c \quad \text{H}_b \end{array} \quad \delta$ [ppm] = 2.85 (s, 2 CH_3), 5.21 (d, H_b), 5.24 (d, H_a , $J_{ac} =$

16Hz), 6.44 (m, H_c), 6.95 (d, H_d).

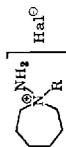
¹⁷⁾ Bei einem Versuch trat die Reaktion bereits beim Vermischen der Komponenten ein. Die Umsetzung kann auch mit 20proz. wäßriger Natronlauge (5 Stdn. bei 50–60°), Extraktion mit CH_2Cl_2 und anschließender Fraktionierung durchgeführt werden.

¹⁸⁾ Retentionszeiten: 2 Min. für **22a**, 5 Min. für **24** (Säule: 2% Apiezon M + 2% Carbowax 20 M auf Celite 545 bei 100° und 0.75 at N_2).

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten Dimethyl-hydraziniumchloride $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{NH}_2 \text{Cl}^-$

Nr.	-1,1-dimethyl- hydraziniumchlorid	Ausb. %	Schmp. ^{a)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Cl N	—NH ₂	IR-Banden [cm ⁻¹] ^{b)} charakterist. Banden
9a	1-Allyl-	90	52—54°	C ₅ H ₁₃ N ₂ Cl (136,6)	Ber. 26,0 20,5 Gef. 25,7 20,2	3370 3200	
9b	1-[2-Methyl-allyl]-	65	106—108° ^{c)}	C ₆ H ₁₅ N ₂ Cl (150,7)	Ber. 23,6 18,6 Gef. 23,4 18,3	3400 3210 } 3200 }	897 (>C=CH ₂)
9c	1-[2-Chlor-allyl]-	95	150—151° ^{d)}	C ₅ H ₁₂ ClN ₂ Cl (171,1)	Ber. 41,5 16,4 Gef. 41,1 16,4	3200 3110	905 (—CCl=CH ₂)
16a	1-Benzyl-	90	148—149°	C ₉ H ₁₅ N ₂ Cl (186,7)	Ber. 19,0 15,0 Gef. 18,7 14,9	3280 3130	728, 703 (monosubstit. Aromat)
16b	1-[2,4-Dimethyl-benzyl]-	65	179—180°	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ Cl (214,7)	Ber. 16,5 13,1 Gef. 16,8 13,2	3210 3110	872, 827 (1,2,4-Trisubstit. Aromat)
16c	1-[2,6-Dichlor-benzyl]-	90	214—215°	C ₉ H ₁₃ Cl ₂ N ₂ Cl (265,6)	Ber. 41,6 11,0 Gef. 41,4 11,1		
16d	1-[2-Chlor-benzyl]-	70	174—175° ^{e)}	C ₉ H ₁₄ ClN ₂ Cl (221,1)	Ber. 32,1 12,7 Gef. 32,0 12,8	3400 3200 3120	752 (1,2-disubstit. Aromat)
16e	1-Benzhydryl-	60	179—180°	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ Cl (262,8)	Ber. 13,5 10,7 Gef. 13,3 10,6		696, 705 743, 753 (2 Monoaromaten)
20a	1-[Propin-(2)-yl]-	55	129—130°	C ₅ H ₁₁ N ₂ Cl (134,6)	Ber. 26,4 20,8 Gef. 26,3 20,6	3400 3200	2130 (—C≡CH)
20b	1-[1-Methyl-propin-(2)-yl]-	35	140—141°	C ₆ H ₁₃ N ₂ Cl (148,6)	Ber. 23,9 18,8 Gef. 23,6 18,7	3350 3230 3120	2130 (—C≡CH)

a) Einmal aus Aceton/Äthanol umkristallisiert; die meisten Salze sind hygroskopisch. b) In KBr. c) NMR-Spektrum von **9b** (in CDCl₃): δ [ppm] 2,05 (s, CH₃), 3,55 (s, >N(CH₂)₂), 4,40 (s, —CH₂—), 5,42 (s, olefin. CH₂), 6,72 (breites s, NH₂). d) NMR-Spektrum von **9c** (in DMSO): δ [ppm] 3,41 (s, >N(CH₂)₂), 4,68 (—CH₂—), 5,98 und 6,13 (2 d, J_{gem} = 1,5 Hz, 2 olefin. Protonen), ~5,5—7,0 (NH₂). e) Lit.: 175—177°; *Wellcome Found. Ltd.* (Erf.: H. F. Hodson), Brit. Pat. 926249 (15. 5. 1963); C. A. 59, 11435n (1963).

Tab. 2. Übersicht über die hergestellten *N*-Amino-hexahydroazepiniumhalogenide

Nr.	- <i>N</i> -amino-azepinium-halogenid	Hal	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Hal N	IR-Spektrum [cm ⁻¹] ^{a)} charakteristische Banden
11a	<i>N</i> -Allyl-	Cl	90	82—83 ^{b)}	C ₉ H ₁₉ N ₂ Cl (190.7)	Ber. 18.59 14.72 Gef. 18.2 14.25	3400 3215 3120
11b	<i>N</i> -[2-Methyl-allyl]-	Cl	60	168—169°	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ Cl (204.7)	Ber. 17.23 13.71 Gef. 17.0 13.4	3400 3200 (C=C=CH ₂)
11c	<i>N</i> -[2-Chlor-allyl]-	Cl	55	169—170°	C ₉ H ₁₈ ClN ₂ Cl (225.2)	Ber. 31.48 12.44 Gef. 31.6 12.3	3220 3100 (—CCl=CH ₂)
13	<i>N</i> -[Buten-(2)-yl]-	Cl	65	122—124 ^{c)}	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ Cl (204.7)	Ber. 17.23 13.71 Gef. 17.1 13.5	3210 3130 (⁹⁷⁵ C=C ^H _{trans})
16f	<i>N</i> -Benzyl-	Br	85	179—180°	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ Br (285.2)	Ber. 27.98 9.82 Gef. 27.7 9.6	3290 3130 (Monoaromat)

a) In KBr. b) NMR-Spektrum von **11a** (in CDCl₃; δ [ppm] 1.71 (m, 6 Ringprotonen), 2.17 (m, 2 Ringprotonen), 3.66 (2 d, *J*_{gem} = 13 Hz, *J*_{vic} = 9 Hz, 2 Ringprotonen benachbart zum N), 3.83 (2 d, *J*_{gem} = 13 Hz, *J*_{vic} = 7 Hz, 2 Ringprotonen benachbart zum N), 4.47 (d, *J*_{vic} = 7 Hz, —CH₂— der Allylgruppe); Vinylgruppe $\begin{matrix} H_c \\ | \\ H_c-C=C \\ | \\ H_b \end{matrix}$: 5.65 (d, *J*_{cis} = 10 Hz, H_a), 5.71 (d, *J*_{trans} = 18 Hz, H_b), 6.19 (m, *J*_{vic} = 7 Hz, H_c). c) 90% *cis*-Verbindung; NMR-Spektrum von *trans*-**13** (in CDCl₃; bei 220 MHz): δ [ppm] 1.8 (d, *J*_{vic} = 6.5 Hz), 1.75 (m, 6 Ringprotonen), 2.2 (m, 2 Ringprotonen), 3.62 und 3.85 (2 m, je 2 Ringprotonen vic. zu N), 4.45 (d, *J*_{vic} = 7 Hz, —CH₂—), 5.65 (NH₂), 5.79 (m, olefin. H), 6.22 (2 Quartetts, *J*_{trans} = 16 Hz, olefin. H vicinal zu CH₃).

Tab. 3. Übersicht über die hergestellten 2-substituierten 1,1-Dimethylhydrazine (CH₃)₂N-NHR

Nr.	-1,1-dimethylhydrazin	Methode	Ausb. %	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Cl	N
10a	2-Allyl-	B	60	100—102°/760 ^{b)}	C ₅ H ₁₂ N ₂ (100.2)	Ber. 59.95 Gef. 59.7	12.08 12.2	—	27.97 27.8
10b	2-[2-Methyl-allyl]-	B	56	60—62°/85	C ₆ H ₁₄ N ₂ (114.2)	Ber. 63.11 Gef. 63.3	12.36 12.2	—	24.53 24.4
10c	2-[2-Chlor-allyl]-	B	52	48—50°/20	C ₅ H ₁₁ ClN ₂ (134.6)	Ber. 44.64	8.24	—	20.81
17a	2-Benzyl-	C	80	206—208°/760 102—103°/23 ^{a)}	C ₉ H ₁₄ N ₂ (150.2)	Ber. 71.95 Gef. 72.0	9.39 9.34	—	18.65 18.4
17b	2-[2,4-Dimethyl-benzyl]-	C	55	116—118°/22	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ (178.3)	Ber. 74.11 Gef. 74.0	10.18 10.4	—	15.71 15.4
17c	2-[2,6-Dichlor-benzyl]-	C	50	142—144°/18	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ (219.1)	Ber. — Gef. —	—	32.38 32.1	12.79 12.7
17d	2-[2-Chlor-benzyl]-	C	52	116—118°/18	C ₉ H ₁₃ ClN ₂ (184.7)	Ber. — Gef. —	—	19.22 18.9	15.18 14.9
17e	2-Benzhydryl-	C	60	145—150°/0.5	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ (226.3)	Ber. 79.60 Gef. 79.4	8.02 8.1	—	12.38 12.0

^{a)} Lit.: Sdp.₁₀ 88—89°; US Rubber Co. (Erf.: H. W. Stewart), Dtsch. Bundes-Pat. 1.102.170 (24. 11. 1959); C. A. 56, 4618c. ^{b)} Lit.¹³⁾; Sdp.₆₈₀ 102—103°.

Massenspektrum: m/e (% rel. Int.) = 98 (M^+ , 90), 83 ($M-15$, base peak).

$C_5H_{10}N_2$ (98.1) Ber. C 61.20 H 10.27 N 28.55 Gef. C 61.0 H 10.3 N 28.1

7. *Buten-(2)-al-dimethylhydrazon (22b)*: 14.8 g (0.1 Mol) *1,1-Dimethyl-1-[1-methyl-propin-(2)-yl]-hydraziniumchlorid (20b)* werden in 25 g Wasser mit 80 g 20proz. wäßriger NaOH 4 Stdn. bei 50–60° gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 4 mal 80 ccm CH_2Cl_2 extrahiert, über KOH getrocknet und eingeengt. Aus dem öligen Rückstand (ca. 1 g) wurden 0.4 g **22b** durch präparative Gaschromatographie abgetrennt; Retentionszeit: 6 Min. (2.5% Versamid 900 + 2% Carbowax auf Chromosorb W; 100°; 1.2 at N_2).

NMR (CCl_4): δ [ppm] 1.81 (doppeltes Dublett, CH_3 , $J = 7$ Hz), 2.73 (s, $N-CH_3$), 2.82 (s, $N-CH_3$), 5.60, 6.00, 6.79 (3 olefin. CH, m).

Nach dem NMR-Spektrum liegt ein Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 3 vor.

$C_6H_{12}N_2$ (112.2) Ber. C 64.25 H 10.78 N 24.97 Gef. C 64.00 H 10.5 N 25.1

[2/70]